

## PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 161932	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/NL 00/00455	International filing date (day/month/year) 29/06/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 01/07/1999
Applicant <b>S. SEARCH B.V.</b>		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

**1. Basis of the report**

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
  - the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).
- b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :
  - contained in the international application in written form.
  - filed together with the international application in computer readable form.
  - furnished subsequently to this Authority in written form.
  - furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
  - the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
  - the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2.  Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3.  Unity of Invention is lacking (see Box II).

4. With regard to the title,

- the text is approved as submitted by the applicant.
- the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- the text is approved as submitted by the applicant.
- the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawing to be published with the abstract is Figure No.

- as suggested by the applicant.
- because the applicant failed to suggest a figure.
- because this figure better characterizes the invention.

1

None of the figures.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
11 January 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/02085 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **B01D 69/08,**  
67/00, 63/06, 63/10

Marinus [NL/NL]; Noord Stegeren 42, NL-7701 RS  
Dedemsvaart (NL).

(21) International Application Number: **PCT/NL00/00455**

(74) Agent: **BRAS, P.**; Octrooibureau Vriesendorp & Gaade,  
P.O. Box 266, NL-2501 AW The Hague (NL).

(22) International Filing Date: 29 June 2000 (29.06.2000)

(81) Designated States (*national*): CA, US.

(25) Filing Language: Dutch

(84) Designated States (*regional*): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Priority Data:  
1012486 1 July 1999 (01.07.1999) NL

Published:

- With international search report.
- Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments.

(71) Applicant (*for all designated States except US*): S.  
SEARCH B.V. [NL/NL]; de Rollepaal 7b, NL-7701 BR  
Dedemsvaart (NL).

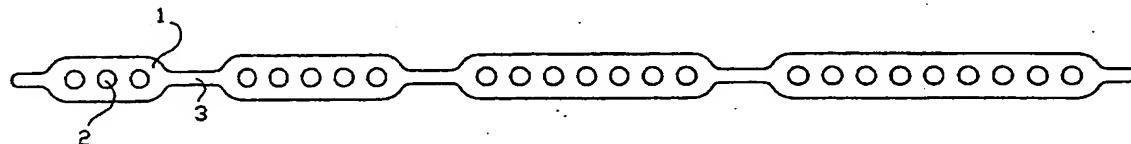
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (*for US only*): KOENHEN, Dirk,



(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MULTIPLE CHANNEL MEMBRANES, MULTIPLE CHANNEL  
MEMBRANES AND THE USE THEREOF IN SEPARATION METHODS



**WO 01/02085 A1**

(57) Abstract: The invention relates to a method for manufacturing multiple channel membranes (1) by extruding a polymer solution through an extrusion nozzle wherein several needles are arranged through which a gas or liquid containing a coagulating agent is injected during extrusion, wherein the outer side of the extruded material is first brought into contact with a mild coagulation agent and subsequently with a strong coagulation agent. By using the method according to the invention a membrane (1) is obtained having parallel channels (2) extending in extrusion direction, in which an active layer (4) is situated in the channels (2), whereas the outer surface (5) with respect to the active layer (4) has no or hardly any resistance to flows of liquid. By using the method it is possible to make shapes, such as recessed portions (3), in the membrane circumference. The invention further relates to the use of said membranes (1) in filtration and separation techniques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/NL 00/00455	

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7	B01D69/08	B01D67/00	B01D63/06	B01D63/10
-------	-----------	-----------	-----------	-----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 616 812 A (LYONNAISE EAUX) 23 December 1988 (1988-12-23) cited in the application abstract; claims 1,2,4-6,12-17,20,21,28; figures page 3, line 2 -page 6, line 9 page 7, line 7 -page 8, line 38 page 9, line 32 -page 19, line 10	7,10
Y A	-/-	1-3,6,9 4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2000

Date of mailing of the international search report

06/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/NL 00/00455

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 242 (C-438), 7 August 1987 (1987-08-07) & JP 62 049911 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD), 4 March 1987 (1987-03-04) abstract -& DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1987-103989 XP002133961 abstract -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 26, 29 June 1987 (1987-06-29) Columbus, Ohio, US; abstract no. 215978, XP002133960 abstract ---	1,2,5,6
Y	WO 93 12868 A (DELAIR DROOGTECH & LUCHT) 8 July 1993 (1993-07-08) abstract; figure; examples VII-IX page 8, line 1 -page 9, line 16 page 11, line 26 - line 35 ---	1-3,6
X	EP 0 375 004 A (LYONNAISE EAUX ECLAIRAGE) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application the whole document in het bijzonder, kolom 2 regels 22-28 en kolom 3 regels 1-11 ---	7,8,10
Y	EP 0 375 003 A (LYONNAISE EAUX ECLAIRAGE) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application the whole document ---	1,2,5,6, 9
A	EP 0 375 003 A (LYONNAISE EAUX ECLAIRAGE) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application the whole document ---	1,6-8,10
A	EP 0 294 737 A (KURARAY CO) 14 December 1988 (1988-12-14) abstract; example 1 page 4, line 18 - line 21 page 8, line 17 - line 39 ---	1,2,6
A	US 4 814 228 A (ONORATO FRANK J ET AL) 21 March 1989 (1989-03-21) abstract column 8, line 1 - line 33 ---	1,2,6
A	DE 195 18 624 C (AKZO NOBEL NV) 21 November 1996 (1996-11-21) abstract; claims 1,9,14 page 5, line 15 - line 21 -----	1,2,6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

In. Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 00/00455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2616812	A 23-12-1988	NONE		
JP 62049911	A 04-03-1987	JP 2010730 C		02-02-1996
		JP 6096104 B		30-11-1994
WO 9312868	A 08-07-1993	NL 9102151 A		16-07-1993
EP 0375004	A 27-06-1990	FR 2641708 A CA 2004319 A DK 655489 A JP 2265629 A US 5171493 A		20-07-1990 22-06-1990 23-06-1990 30-10-1990 15-12-1992
EP 0375003	A 27-06-1990	FR 2641709 A CA 2004320 A DK 655289 A JP 2265630 A US 5089187 A		20-07-1990 22-06-1990 23-06-1990 30-10-1990 18-02-1992
EP 0294737	A 14-12-1988	CA 1311884 A DE 3851572 D DE 3851572 T JP 1094902 A JP 2703266 B US 4874522 A		29-12-1992 27-10-1994 24-05-1995 13-04-1989 26-01-1998 17-10-1989
US 4814228	A 21-03-1989	NONE		
DE 19518624	C 21-11-1996	AU 693362 B AU 5693396 A CN 1185119 A WO 9637282 A EP 0828553 A JP 11506387 T US 5919370 A		25-06-1998 11-12-1996 17-06-1998 28-11-1996 18-03-1998 08-06-1999 06-07-1999

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/NL 00/00455**Box III TEXT OF THE ABSTRACT (Continuation of item 5 of the first sheet)**

The invention relates to a method for manufacturing multiple channel membranes (1) by extruding a polymer solution through an extrusion nozzle wherein several needles are arranged through which a gas or liquid containing a coagulant agent is injected during extrusion, wherein the outer side of the extruded material is first brought into contact with a mild coagulation agent and subsequently with a strong coagulation agent. By using the method according to the invention a membrane (1) is obtained having parallel channels (2) extending in extrusion direction in which an active layer (4) is situated in the channels (2) whereas the outer surface (5) with respect to the active layer (4) has no or hardly any resistance to flows of liquid. By using the method it is possible to make shapes, such as recessed portions (3), in the membrane circumference. The invention further relates to the use of said membranes (1) in filtration and separation techniques.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

REC'D 31 OCT 2001

WIPO

PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 161932	<b>FOR FURTHER-ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/NL00/00455	International filing date (day/month/year) 29/06/2000	Priority date (day/month/year) 01/07/1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D69/08		
<p>Applicant S. SEARCH B.V. et al.</p> <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of 2 sheets.</p> <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I   <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III   <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV   <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V   <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI   <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII   <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII   <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>		

Date of submission of the demand 23/01/2001	Date of completion of this report 26.10.2001
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:   European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer  Luethe, H Telephone No. +49 89 2399 7519



**INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/NL00/00455

**I. Basis of the report**

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

**Description, pages:**

1-4,6-12	as originally filed		
5	as received on	04/10/2001 with letter of	04/10/2001

**Claims, No.:**

1-5,9,10	as originally filed		
6-8	as received on	04/10/2001 with letter of	04/10/2001

**Drawings, sheets:**

1/1	as originally filed
-----	---------------------

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- contained in the international application in written form.
- filed together with the international application in computer readable form.
- furnished subsequently to this Authority in written form.
- furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/NL00/00455

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description,      pages:  
 the claims,               Nos.:  
 the drawings,          sheets: - - -

5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

*(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)*

6. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Yes:      Claims
	No:      Claims 1, 6-10
Inventive step (IS)	Yes:      Claims
	No:      Claims 2-5

Industrial applicability (IA)      Yes:      Claims 1-10  
    No:      Claims

2. Citations and explanations  
**see separate sheet**

## R It m V

Rason d stat m nt und r Articl 35(2) with r gard to nov lty, inventiv step or industrial applicability; citations and xplanati ns supporting such stat m nt

- 1 Reference is made to the following documents:
  - D3: FR-A-2 616 812 (LYONNAISE EAUX) 23 December 1988 (1988-12-23) cited in the application
  - D4: EP-A-0 375 004 (LYONNAISE EAUX ECLAIRAGE) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application
- 2 The present application does not satisfy the criterion set forth in Article 33 (2) PCT because the subject-matter of claims 1 and 6-10 is not new as defined in the regulations (Rule 64 (1)-(3) PCT).
  - 2.1 As indicated in the description of the present application (cf. page 1, line 10 to page 2, line 18) teaches D3 a method for manufacturing multiple channel membranes according to the preamble of claim 1 of the present application and, furthermore, in at least one embodiment, a method including the steps as detailed in the characterizing part of present claim 1:

"According to FR 2.616.812 A by first running the extrudate through an air gap prior to guiding it into a bath with a non-solvent, a membrane is obtained having only an active layer in the channels ...".

It is further clear from D3 (cf. for citations see the International Search Report and especially page 5, lines 9-23; page 12, line 30 to page 13, line 10; fig.7-9) that the 'air gap' indeed serves as the "mild coagulation agent" of present claim 1 and has te same effect.
  - 2.2 It should be noted that D3 further contemplates in some detail the use of liquid mild coagulation agents for the same purpose, i.e. to avoid rapid coagulation and subsequent formation of an active layer:

"Pour obtenir une membrane telle que représentée à la figure 11, les conditions de précipitation sont les suivantes:

-- on utilise un fluide de centrage constitué d'un mélange d'eau et de fluide solvant à l'égard du polymère, dans des proportions correspondant à une valeur critique amenant une précipitation très lente de la solution polymérique ..." (cf. page 13, lines 33-40).

Additionally anticipates D3 the subject-matter of present claims 7, 8 (cf. fig. 4-15; page 18, lines 23-28; fig. 19) and 8 (cf. page 17, lines 28-35; fig. 18).
  - 2.3 As indicated in the present description (cf. page 2, lines 6-13) is the process as disclosed by D3 detailed by the teachings of document D4, which, independently

from D3, form a novelty bar for present claims 1 and 6.

- 2.4 Presently it seems that the subject-matter of dependent claims 2-5 is either not novel or does not contain any features which, in combination with the features of claim 1, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

RECORD COPY

For receiving Office use only

PCT/NL

00 / 00455

International Application No.

29 JUN 2000

(29.06.00)

International Filing Date

BUREAU VOOR DE INDUSTRIËLE EIGENDOM  
P.C.T. INTERNATIONAL APPLICATION

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference 161932  
(if desired) (12 characters maximum)

**Box No. I TITLE OF INVENTION** Werkwijze voor het vervaardigen van meerkaalsmembranen, meerkaalsmembranen en het gebruik daarvan bij scheidingsmethoden.

**Box No. II APPLICANT**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

S. Search B.V.  
de Rollepaal 7b  
7701 BR Dedemsvaart  
The Netherlands

This person is also inventor.

Telephone No.

0523 - 617465

Faximile No.

0523 - 617466

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

The Netherlands (NL)

State (that is, country) of residence:

The Netherlands (NL)

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

**Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Koenhen, Dirk Marinus  
Noord Stegeren 42  
7701 RS Dedemsvaart  
The Netherlands

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

The Netherlands (NL)

State (that is, country) of residence:

The Netherlands (NL)

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

**Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Dr.Ir. P. Bras  
c/o Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
P.O. Box 266  
2501 AW The Hague  
The Netherlands

Telephone No.

070 - 3614721

Faximile No.

070 - 3646793

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (*if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line*) .....

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates .....                  | <input type="checkbox"/> LR Liberia .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AL Albania .....                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia .....                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania .....                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria .....                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg .....                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia .....                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia .....                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan .....                            | <input type="checkbox"/> MA Morocco .....                                   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina .....                | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova .....                       |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados .....                              | <input type="checkbox"/> MG Madagascar .....                                |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria .....                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia ..... |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil .....                                | <input type="checkbox"/> .....  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus .....                               | <input type="checkbox"/> MN Mongolia .....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada .....                     | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein .....  | <input type="checkbox"/> MX Mexico .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CN China .....                                 | <input type="checkbox"/> NO Norway .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica .....                            | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand .....                               |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba .....                                  | <input type="checkbox"/> PL Poland .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic .....                        | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> DE Germany .....                               | <input type="checkbox"/> RO Romania .....                                   |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark .....                               | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation .....                        |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica .....                              | <input type="checkbox"/> SD Sudan .....                                     |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia .....                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden .....                                    |
| <input type="checkbox"/> ES Spain .....                                 | <input type="checkbox"/> SG Singapore .....                                 |
| <input type="checkbox"/> FI Finland .....                               | <input type="checkbox"/> SI Slovenia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom .....                        | <input type="checkbox"/> SK Slovakia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada .....                               | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                              |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia .....                               | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana .....                                 | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia .....                                | <input type="checkbox"/> TR Turkey .....                                    |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia .....                               | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary .....                               | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania .....               |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia .....                             | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel .....                                | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> IN India .....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America .....       |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland .....                               | <input type="checkbox"/> .....  |
| <input type="checkbox"/> JP Japan .....                                 | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya .....                                 | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam .....                                  |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan .....                            | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia .....                                |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea ..... | <input type="checkbox"/> ZA South Africa .....                              |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea .....                     | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe .....                                  |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan .....                            |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                           |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                             |   |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- .....
- .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (*Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.*)

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) <b>(01.07.1999)</b> <b>July 1, 1999</b>	1012486	The Netherlands		
item (2)				
item (3)				

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (*only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office*) identified above as item(s):

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

**Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

**Choice of International Searching Authority (ISA)**  
*(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):*

ISA / EP

**Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):**

Date (day/month/year) <b>(24.03.2000)</b>	Number <b>SN 33486 NL</b>	Country (or regional Office) <b>The Netherlands</b>
March 24, 2000		

**Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING**

This international application contains the following <b>number of sheets</b> :		This international application is <b>accompanied by the item(s) marked below:</b>
request	: 3	<input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet
description (excluding sequence listing part)	: 12	<input type="checkbox"/> separate signed power of attorney
claims	: 2	<input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any:
abstract	: 1	<input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature
drawings	: 1	<input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
sequence listing part of description	: _____	<input type="checkbox"/> translation of international application into (language):
Total number of sheets	: 19	<input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
		<input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
		<input type="checkbox"/> other (specify): _____

**Figure of the drawings which should accompany the abstract:**

**Language of filing of the international application:** Dutch

**Box No. IX      SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT**

*Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request)*



Dr. Ir. P. Bras

For receiving Office use only		29 JUN 2000	2. Drawings:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		( <b>29.06.00</b> )	<input checked="" type="checkbox"/> received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:			<input type="checkbox"/> not received:
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):			
5. International Searching Authority (if two or more are competent): <b>ISA /</b>		6. <input type="checkbox"/>	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau:

04 AUGUST 2000

( 84 頁 號 )

1/1

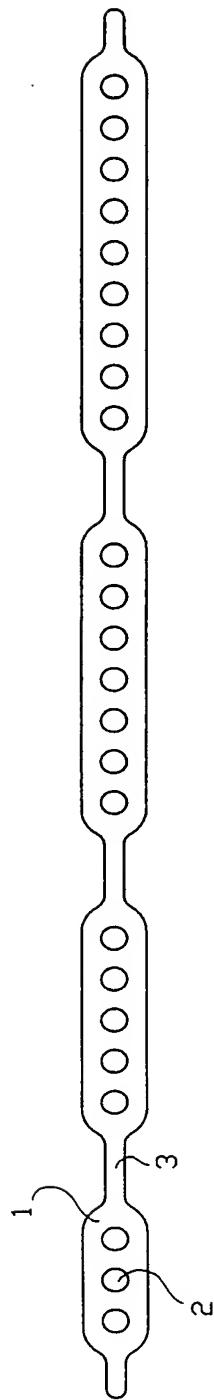
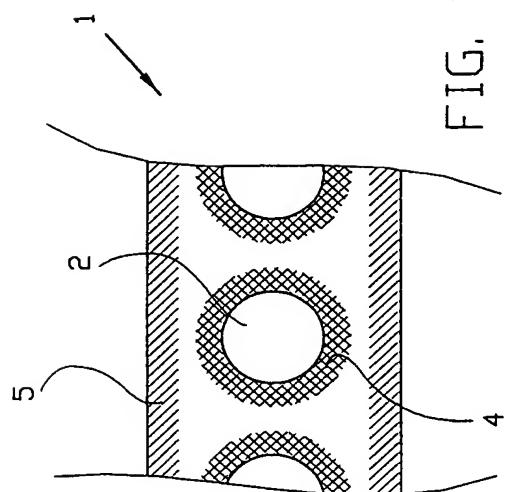


FIG. 1

FIG. 2



Werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaals-  
membranen, meerkanaalsmembranen en het gebruik daarvan bij  
5 scheidingsmethoden

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen door extrusie van een oplossing van een polymeer dat na coagulatie een semi-permeabel membraan kan vormen. De 10 uitvinding heeft verder betrekking op membranen die met deze werkwijze verkregen kunnen worden en op het gebruik van dergelijke membranen bij scheidings-, filtratie- en zuiveringstechnieken.

Membranen van semi-permeabele materialen die 15 voorzien zijn van meerdere continue kanalen zijn bekend.

FR 2.616.812 A heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een poreus organisch materiaal, met name een organisch semi-permeabel membraan, door het extruderen van een oplossing van een polymeer en het coaguleren daarvan, op een extrusiekop voor het uitvoeren van die werkwijze, op de verkregen membranen en op filtratiemodules die dergelijke membranen bevatten. Volgens FR 2.616.812 A wordt de polymeeroplossing geëxtrudeerd door een extrusiekop die voorzien is van meerdere gescheiden leidingen waardoor een vloeistof wordt geïnjecteerd zodat een extrudaat wordt gevormd dat is voorzien van meerdere longitudinale kanalen, en wordt vervolgens coagulatie uitgevoerd om het poreuze organische materiaal te vormen. Door als vloeistof die wordt geïnjecteerd een niet-oplosmiddel voor het polymeer te gebruiken, en het extrudaat onmiddellijk na het verlaten van de extrusiekop in een bad te leiden dat een niet-oplosmiddel bevat, wordt zowel in de kanalen als op de buitenzijde van het membraan een actieve laag bestaande uit kleine poriën gevormd. Volgens FR 35 2.616.812 A wordt als men het extrudaat eerst een luchttractie laat doorlopen voordat het in een bad met niet-oplos-

middel wordt geleid, een membraan met alleen een actieve laag in de kanalen verkregen, en wordt door een vloeistof te injecteren die het polymeer niet doet precipiteren, en het extrudaat direct na het verlaten van de extrusiekop in 5 een bad met niet-oplosmiddel te leiden, een membraan met een actieve laag op de buitenzijde verkregen. De meerka- naalsmembranen van deze literatuurplaats kunnen bijvoor- beeld vlak of cilindrisch zijn.

EP 0.375.003 A1 en EP 0.375.004 A1 hebben betrek-  
10 king op de vervaardiging van organische semi-permeabele membranen voorzien van meerdere gescheiden kanalen door middel van de werkwijze van FR-2.616.812 A. Deze litera- tuurplaatsen beschrijven met name de afmetingen van de extrusiekoppen, de daarin aanwezige naalden, de afmetingen 15 van de kanalen en de wanddikte van het geëxtrudeerde membraan, de viscositeit en het volume van te extruderen polymeeroplossing en van de geïnjecteerde vloeistof en de lengte van het luchttraject.

Als voordelen van de meerkanaalsmembranen ten 20 opzichte van de bekende holle-vezelmembranen noemt FR 2.616.812 A de grotere mechanische sterkte, de gemakkelijke hantering en de hogere productiesnelheid evenals de eenvou- dige toepassing in filtratiemodules.

FR 2.437.857 A heeft betrekking op dialysemembra-  
25 nen van cellulose in de vorm van holle vezels, waarbij twee of meer holle vezels parallel aan de vezelassen met elkaar verbonden zijn. Deze membranen worden verkregen door toepassing van een extrusiekop voorzien van leidingen waardoor een vloeistof wordt geïnjecteerd die de kanalen 30 vormt.

WO 81/02750 heeft betrekking op de vervaardiging van een membraaneenheid van een semi-permeabele kunststof voorzien van een aantal parallelle buisvormige kanalen waarbij de kunststof wordt geëxtrudeerd door een extrusie- 35 kop die is voorzien van een aantal dunne metalen draden of een aantal leidingen waardoor een vloeistof wordt geïnjec- teerd.

- 3 -

DE 3.022.313 A1 heeft betrekking op meervoudige holle vezels, waarbij de holle vezels meerdere gescheiden holle ruimten hebben die zich in de lengte van de holle vezel uitstrekken. De meervoudige holle vezels worden 5 hetzij door het aan elkaar hechten van een aantal holle vezels met één holle ruimte, hetzij door het extruderen van een holle vezel met een aantal, bij voorkeur niet meer dan vier, holle ruimten, vervaardigd. De holle vezels zijn bedoeld voor dialyse.

10 Bovengenoemde dialysemembranen, met name membranen voor nierdialyse, bestaan uit cellulosederivaten. Het kenmerk van deze membranen is dat de membraanwand homogeen is en dus op zich voor de weerstand tegen vloeistofpermeatie verantwoordelijk is. In verband hiermee wordt de wand 15 dan ook zo dun mogelijk gemaakt, gewoonlijk in de orde van grootte van  $0,15 \mu\text{m}$ . Omdat bij dialyse geen of vrijwel geen drukverschil over het membraan wordt aangebracht vormt deze dunne wand geen probleem. Bij bijvoorbeeld ultrafiltratie en microfiltratie is er wel een drukverschil en zal het membraan ten minste een druk van 3 bar moeten kunnen 20 weerstaan. De dunne wanden van dialysemembranen zijn niet tegen een dergelijke druk bestand.

De bekende semi-permeabele membranen worden na extrusie hetzij rechtstreeks, hetzij na het doorlopen van 25 een luchttraject in een coagulatiebad geleid. In het eerste geval wordt altijd een scheidende laag aan de buitenzijde van het membraan gevormd, naast eventueel een in de kanalen gevormde scheidende laag. Toepassing van een luchttraject maakt het mogelijk dat een membraan met uitsluitend een 30 scheidende laag aan de kanaalzijde wordt gevormd. De lengte van dit luchttraject moet zodanig zijn dat de structuur van het membraan in voldoende mate wordt vastgelegd door de coagulatievloeistof die uit de kanalen diffundeert in het geëxtrudeerde membraanmate-riaal, voor het membraan in een 35 coagulatiebad komt voor verdere verwijdering van oplosbare componenten. Door de lengte van het luchttraject kan het membraan door zijn eigen gewicht uitzakken terwijl het nog

grotendeels in vloeibare toestand verkeert. Hierdoor is het nodig om polymeeroplossingen met een hoge viscositeit te gebruiken, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in FR 2.616.812 A, EP 0.375.003 A1 en EP 0.375.004 A1. Om een 5 polymeeroplossing met een hoge viscositeit te verkrijgen worden een hoge polymeerconcentratie en/of polymere toeslagstoffen gebruikt. Hierdoor wordt de coagulatie vertraagt terwijl deze toeslagstoffen moeilijk uit te spoelen zijn. Ook geeft een hoge concentratiepolymeer in de oplos-10 sing een membraan met een lage flux. Bovendien kan bij een langer luchttraject een in de buitenkant aangebrachte vorm vervloeien onder invloed van de oppervlaktespanning.

Met de hierboven beschreven werkwijzen is het niet mogelijk een membraan met een complexe vorm, zoals een vlak meerkanaalsmembraan met aan de kanalen evenwijdige verdiepte gedeelten, te vervaardigen waarbij uitsluitend in de kanalen een actieve laag wordt gevormd.

Werkwijzen waarbij coagulatie vanaf één zijde wordt bewerkstelligd zodat de membraanstructuur wordt vastgelegd voordat het membraan het coagulatiebad bereikt, hebben als nadeel dat er geen grotere wanddikten kunnen worden geproduceerd, zodat de diameters van de kanalen sterk beperkt worden.

Een doel van de uitvinding is derhalve te voorzien 25 in een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen die niet de bovengenoemde nadelen met zich mee brengt.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt met een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembra-30 nen, waarbij men een oplossing van een polymeer dat na coagulatie een semi-permeabel membraan kan vormen, extrudeert door een extrusiekop waarin meerdere holle naalden zijn aangebracht, tijdens de extrusie door de holle naalden een gas dat coagulerende damp bevat of een coagulerende 35 vloeistof in het geëxtrudeerde materiaal injecteert, zodat evenwijdige, zich in de extrusierichting uitstrekende, continue kanalen in het geëxtrudeerde materiaal worden

- 5 -

gevormd, en men de buitenzijde van het membraan in contact brengt met coagulatiemiddelen, met het kenmerk, dat men de buitenzijde van het membraan na het verlaten van de extrusiekop eerst in contact brengt met een mild coagulatiemiddel zodanig dat de vorm van het membraan wordt vastgelegd zonder dat een actieve laag aan de buitenzijde van het membraan wordt gevormd en men vervolgens het membraan in contact brengt met een sterk coagulatiemiddel.

Met de werkwijze van de uitvinding is het mogelijk de poriegrootte aan de buitenzijde van het membraan en die in de kanalen de onafhankelijk van elkaar te regelen. Hierdoor kan een membraan worden verkregen met een scheiende laag in de kanalen waarbij het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft bij bijvoorbeeld micro- of ultrafiltratie.

Bij de werkwijze van de uitvinding wordt vanaf twee zijden gecoaguleerd, wat tot gevolg heeft dat de coagulatieafstanden tot een factor twee verminderen.

De afstand boven de coagulatietank waar het deels nog vloeibare membraan aan zichzelf moet hangen wordt veel kleiner omdat het grootste gedeelte van de coagulatie in het coagulatie/spoelbad plaatsvindt. In het coagulatiebad is het verschil in soortelijk gewicht tussen het membraan en het bad zeer gering in geval van gebruikelijke polymeren en oplosmiddelen. Het coagulatietraject (verblijftijd) in een dergelijk bad kan zolang als noodzakelijk is, worden gekozen. Hierdoor kunnen ook dun viskeuze oplossingen worden versponnen. Het is gebleken dat met de werkwijze van de onderhavige uitvinding meerkanaalsmembranen gevormd kunnen worden uit de laag viskeuze polymeeroplossingen volgens WO 99/0224, die volgens die literatuurplaats niet voor de vervaardiging van capillaire membranen maar uitsluitend voor de vervaardiging van vlakke membranen op drager geschikt zijn. In een met een dergelijke dunne oplossing verkregen membraan zijn alleen laagmoleculaire stoffen aanwezig die gemakkelijk te verwijderen zijn.

- 6 -

Met de werkwijze van de uitvinding is het mogelijk vormen, zoals verdiepte gedeelten evenwijdig aan de kanalen met een grotere dwarsdoorsnede in de buitenomtrek van het membraan aan te brengen.

5 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze van de uitvinding wordt een oplossing waarvoor water een niet-oplosmiddel is na het verlaten van de extrusiekop in contact gebracht met een damp met een relatief hoge waterdampspanning als mild coagulatiemiddel.

10 In dit damptraject diffundeert er wat water in de buitenste laag van het geëxtrudeerde materiaal zodat daar oppervlakkige ontmengingen optreedt en een grovere poriestructuur wordt gevormd. Daarmee wordt het membraan ondergedompeld in water waardoor de structuur van het membraan wordt 15 vastgelegd.

15 Volgens een andere uitvoeringsvorm wordt door middel van een extra uitgang aan de omtrek van de extrusiekop een mild coagulatiemiddel op het geëxtraherde materiaal aangebracht.

20 Door het geëxtrudeerde materiaal zowel in de kanalen als aan de buitenzijde met een mild coagulatiemiddel in contact te brengen is het mogelijk een membraan te verkrijgen met zowel in de kanalen als aan de buitenzijde een actieve laag bestaande uit micro-poriën, waarbij zich 25 tussen deze actieve lagen een laag met grotere poriën bevindt.

De uitvinding voorziet verder in membranen die met de werkwijze van de uitvinding worden verkregen.

30 Een voorkeursuitvoeringsvorm van de membranen volgens de uitvinding omvat een vlak meerkanaalsmembraan met zich evenwijdig aan de kanalen uitstrekende verdiepte gedeelten zonder kanalen, waarbij de scheidende laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten opzichte 35 van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft.

Een dergelijk membraan is bijzonder geschikt voor toepassing in spiraalgewikkelde elementen als beschreven in

US 4.756.835. Dankzij de aanwezigheid van de verdiepte gedeelten zonder kanalen is het vlakke membraan van de uitvinding minder stijf dan de bekende vlakke membranen en heeft het minder weerstand tegen oprollen. Vlakke meerkaalsmembranen hebben een zekere stijfheid en bij het oprollen van het membraan krijgt het een kromtestraal waardoor door de vorm van het membraan aan één zijde een trekspanning ontstaat en aan de andere zijde een compressie ontstaat met het gevolg dat de kanalen vervormd kunnen worden en de poriën beïnvloed kunnen worden. Gebleken is dat reeds met een beperkt aantal verdiepte gedeelten een goed oprolbaar membraan wordt verkregen. In tegenstelling tot het membraan van US 4.756.835 dat is opgebouwd uit membraanvellen met groeven die tegen elkaar worden aangebracht, is het onderhavige membraan in één keer geëxtrudeerd. Hierdoor kunnen gemakkelijk ronde kanalen worden verkregen. Bij de membranen van US 4.756.835 moeten omdat te bereiken de membraanvellen met grote precisie op elkaar gelegd worden wat bij grote vellen een probleem is. Bij het vervaardigen van een spiraal gewikkeld element wordt dit nog verergerd omdat dan weglengte verschillen tussen binnenmembraanvel en buitenmembraanvel ontstaan waardoor de groeven ten opzichte van elkaar verschuiven. Het gevolg is dat het optimale stromingspatroon wordt verstoord en dode ruimte worden gevormd. Ten opzichte van de membranen van US 4.756.835 hebben de onderhavige membranen het verdere voordeel dat geen delaminering van de vellen met als grote lekkage stromen kan optreden.

Een spiraalgewikkeld membraan met de actieve laag in de kanalen heeft het voordeel dat het mogelijk is een element met een capillaire membraan te maken op de veel snellere en efficiëntere manier die voor spiraalgewonden vlakke membranen wordt gebruikt, terwijl men de beter gedefinieerde stroming van een capillair element behoudt.

Een andere voorkeursuitvoeringsvorm van het membraan van de uitvinding is een cilindrisch meerkaals-membraan waarbij de actieve laag in de kanalen is aange-

bracht, waarbij het oppervlak van de kanalen meer dan 1,5 maal het buitenoppervlak is en het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand heeft tegen vloeistofstromen. Een cilindrisch membraan met een grotere diameter en een groot aantal kanalen is aanzienlijk eenvoudiger in een hollevezelelement te monteren en mechanisch stabieler dan een aantal enkelvoudige holle-vezelmembranen met dezelfde kanaalgrootte. Bij een cilindrisch membraan met een groot aantal kanalen is de verhouding tussen het totale kanaaloppervlak en het buitenoppervlak groot. Bij de membranen van de uitvinding is dat geen probleem omdat de actieve laag zich in de kanalen bevindt. Zou zich ook aan de buitenzijde een actieve laag bevinden, dan is de weerstand tegen vloeistofstromen aanzienlijk.

Doordat in een keer een membraan met meerdere kanalen wordt geëxtrudeerd, wordt een grotere mechanische stabiliteit verkregen ten opzichte van enkelvoudige kanalen met eenzelfde kanaalgrootte.

Door de grotere mechanische stabiliteit zijn de membranen volgens de uitvinding bij uitstek geschikt voor reiniging door terugspoelen. Dit wil zeggen dat de filtratierichting periodiek wordt omgekeerd zodat een eventuele vervuylingslaag die zich in de kanalen heeft gevormd wordt opgelicht en kan worden verwijderd. Deze techniek wordt vooral bij ultrafiltratie en microfiltratie toegepast.

Het membraanmateriaal is bij voorkeur een thermoplastisch oplosbaar polymer. Geschikte polymeren zijn de vakman bekend. Voorbeelden zijn polysulfonen, polyethersulfonen, polyvinylidenchloride, polyvinylidenfluoride, polyvinylchloride, polyacrylonitril, etc.. Het polymer wordt voor het extruderen opgelost in een gebruikelijk oplosmiddel en er kunnen toeslagstoffen worden toegevoegd. Een gebruikelijk oplosmiddel is N-methylpyrrolidon.

Coagulatiemiddelen zijn de vakman bekend. Veel toegepaste coagulatiemiddelen zijn niet-oplosmiddelen voor het polymer die met het oplosmiddel mengbaar zijn. De

- 9 -

keuze van het niet-oplosmiddel is afhankelijk van polymeer en het oplosmiddel. Een veel gebruikt oplosmiddel is N-methylpyrrolidon. Voorbeelden van niet-oplosmiddelen die bij dit oplosmiddel toegepast worden zijn dimethylformamide, dimethylsulfoxide en water. De sterkte van het coagulatiemiddel kan worden aangepast door de keuze van de combinatie oplosmiddel/niet-oplosmiddel en de verhouding oplosmiddel/niet-oplosmiddel. De coagulatie is ook uit te voeren met een vloeistof die niet aan het oplosmiddel gerelateerd is.

Het is ook mogelijk een scheidende laag te vormen door in de kanalen een coating aan te brengen. Voor dit doel gebruikelijke coatingsmaterialen zijn de vakman bekend. Een overzicht van geschikte coatingsmaterialen wordt gegeven door Robert J. Petersen in Journal of Membrane Science 83, 81-150 (1993).

De diameter van de kanalen van de meerkanaalsmembranen van de uitvinding ligt tussen 0,1 en 8 mm en bij voorkeur tussen 0,1 en 6 mm. De dikte van de wanden wordt afgestemd op de in de kanalen toe te passen druk, afhankelijk van de beoogde toepassing zoals bijvoorbeeld microfiltratie, ultrafiltratie, nanofiltratie, gasscheiding en omgekeerde osmose. In het algemeen ligt de dikte van de wanden tussen 0,05 en 1,5 mm en bij voorkeur tussen 0,1-0,5 mm. De cilindrische membranen bevatten ten minste vier en bij voorkeur 7 tot 19 kanalen. De diameter van het cilindrische membraan ligt in het algemeen tussen 1 tot 20 mm en bij voorkeur tussen 2 en 10 mm.

De plaats van de verdiepte gedeelten die volgens de uitvinding in vlakke membranen worden aangebracht om deze beter oprolbaar te maken, is afhankelijk van de gewenste kromtestraal. Omdat in een spiraalgewikkeld element de kromtestraal bij de as sterker is dan verder van de as verwijderd, kunnen in het gedeelte dat verder van de as gelegen is minder verdiepte gedeelten worden aangebracht dan in het gedeelte dicht bij de as. Bij voorkeur worden aan de zijkanten van het membraan verdiepte gedeelten

- 10 -

aangebracht zodat vervorming van de buitenste kanalen wordt voorkomen. Bij voorkeur worden verdiepte gedeelten tegenover elkaar in het boven- en ondervlak van het membraan aangebracht. De diepte van de verdiepte gedeelt ligt in het 5 algemeen tussen 10 en 45% van de membraandikte, bij voorkeur tussen 20 en 40%, en de breedte ervan ligt tussen 0,5 en 6 maal en bij voorkeur tussen 1 en 3 maal de kanaaldiameter.

Figuur 1 geeft een schematische weergave van de 10 doorsnede van een vlak membraan met verdiepte gedeelten volgens de uitvinding weer. In figuur 1 verwijst 1 naar het membraan, verwijst 2 naar een kanaal en verwijst 3 naar een verdiept gedeelte. Figuur 2 geeft schematisch een dwarsdoorsnede van de opbouw van het membraan om een kanaal. In 15 figuur 2 verwijst 1 naar het membraan, verwijst 2 naar een kanaal, verwijst 4 naar de actieve laag die in de kanalen wordt aangebracht en verwijst 5 naar de laag met geregelde poriegrootte op het buitenoppervlak die ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand 20 tegen vloeistofstromen heeft.

#### Voorbeeld 1 - Vlak membraan

Door een rechthoekige extrusiekop met een breedte van 200 mm en 160 naalden van 0,8 mm en ter plekke van de naalden een dikte van 1,2 mm, voorzien van drie verhoogde 25 gedeelten met een dikte van 0,4 mm en een lengte van 2 mm op de posities 10, 50 en 100 mm van de rand werd een polymeeroplossing van 20% polyethersulfon (Amoco Radel A100), 9% polyvinylpyrrolidon (PVP) (ISP, K90), 10% glycerine en 61% N-methylpyrrolidon (NMP) geëxtrudeerd.

Door de naalden werd een oplossing van 40% NMP in 30 60% water geïnjecteerd waardoor kanalen in de geëxtrudeerde polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 0,9 mm, de dikte op de gedeelten met kanalen 1,3 mm en de verdiepte gedeelten waren 0,4 mm dik.

De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het 35 coagulatiebad had een temperatuur van 80°C en het damptra-

- 11 -

ject was 20 cm. (waterdamp met een relatieve vochtigheid van 80 tot 100% bij 60°C.

Na spoelen en het verwijderen van de overmaat PVP werd een membraan verkregen met (betrokken op de kanalen) 5 een flux van 1350 l/m<sup>2</sup>/h/bar. De cut-off waarde lag bij 120.000 D. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

Het membraanvel was uitstekend buigbaar op de inkepingen en geschikt voor spiraalgewonden fabricage.

#### Voorbeeld 2 - Vlak membraan

10 Op dezelfde wijze als bij voorbeeld 1 werd een membraan geëxtrudeerd, echter nu met 52% NMP in 48% water als de injectievloeistof. Na behandeling werd een membraan met een flux van 2500 l/m<sup>2</sup>/h/bar en een poriengrootte van 0,1 micron. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 15 micron. Ook dit membraanvel was geschikt voor spiraalgewonden fabricage.

#### Voorbeeld 3 - Cilindrisch membraan

Door een extrusiekop met een diameter van 3,4 mm en 7 naalden van 0,8 mm werd een polymeeroplossing van 20% 20 polyethersulfon (Amoco Radel A100), 9% polyvinylpyrrolidon (ISP, K90), 10% glycerine en 61% N-methylpyrrolidon (NMP) geëxtrudeerd.

Door de naalden werd een oplossing van 40% NMP in 60% water geïnjecteerd waardoor kanalen in de geëxtrudeerde 25 polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 0,9 mm, de totaaldiameter 3,4 mm.

De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het coagulatiebad had een temperatuur van 80°C en het waterdamptraject was 20 cm.

30 Na spoelen en het verwijderen van de overmaat PVP werd een membraan verkregen met (betrokken op de kanalen) een flux van 1400 l/m<sup>2</sup>/h/bar. De cut-off waarde lag bij 125000 D. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

- 12 -

Voorbeeld 4 - Cilindrisch membraan

Op dezelfde wijze als bij voorbeeld 3 werd een membraan geëxtrudeerd, echter nu met 52% NMP in 48% water als de injectievloeistof. Na behandeling werd een membraan 5 verkregen met een flux van 3000 l/m<sup>2</sup>/h/bar en een poriegrootte van 0,1 micron. De poriën in het buitenoppervlak waren 2 micron.

Voorbeeld 5 - Cilindrisch membraan

Door de extrusiekop zoals gebruikt in voorbeeld 3 10 werd een polymeeroplossing van 15% polyethersulfon (Amoco Radel A100), 38% propionzuur en 47% N-methylpyrrolidon geëxtrudeerd. De oplossing had een viscositeit van ca. 100 cP. Door de kanalen werd een oplossing van 10% NMP in 90% water geïnjecteerd, waardoor kanalen in de geëxtrudeerde 15 polymeeroplossing werden gevormd. De diameter van de kanalen was 1 mm en de totaaldiameter was 4,1 mm. De extrusiesnelheid was 7 meter per minuut, het coagulatiebad had een temperatuur van 70°C en het waterdamptraject was 10 cm. Na het spoelen werd een membraan verkregen met een flux 20 van 800 l/m<sup>2</sup>/h/bar. De cut-off waarde lag bij 30.000 Dalton. De poriën in het buitenoppervlak waren 0,5 micron.

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van meerkaalsmembranen, waarbij men een oplossing van een polymer dat na coagulatie een semi-permeabel membraan vormt, 5 extrudeert door een extrusiekop waarin meerdere holle naalden zijn aangebracht, tijdens de extrusie door de holle naalden een gas dat coagulerende damp bevat of een coagulerende vloeistof in het geëxtrudeerde materiaal injecteert, zodat evenwijdige, zich in de extrusierichting uitstrekken-10 de, continue kanalen in het geëxtrudeerde materiaal worden gevormd, en men de buitenzijde van het membraan in contact brengt met coagulatiemiddelen, met het kenmerk, dat men de buitenzijde van het membraan na het verlaten van de extrusiekop eerst in contact brengt met een mild coagulatiemid-15 del zodanig dat de vorm van het membraan wordt vastgelegd zonder dat een actieve laag aan de buitenzijde van het membraan wordt gevormd en men vervolgens het membraan in contact brengt met een sterk coagulatiemiddel.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het 20 milde coagulatiemiddel waterdamp is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het milde coagulatiemiddel een vloeistof is die door middel van een extra uitgang aan de omtrek van de extrusiekop op het geëxtrudeerde materiaal wordt aangebracht.

25 4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-3, waarbij aan de kanaalzijde door coating een (extra) schei- dende laag wordt aangebracht.

30 5. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-4, waarbij de extrusiekop aan de omtrek is voorzien van verhoogde gedeelten, zodat een membraan met verdiepte gedeelten in de buitenomtrek die zich in de extrusierichting uitstrekken, wordt verkregen.

6. Membraan dat is verkregen met de werkwijze volgens een van de conclusies 1-5.

- 14 -

7. Cilindrisch meerkanalsmembraan met vier of meer kanalen, dat kan worden verkregen met de werkwijze volgens een van de conclusies 1-5, waarbij de actieve laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten 5 opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft.

8. Vlak meerkanalsmembraan met zich evenwijdig aan de kanalen uitstrekende verdiepte gedeelten zonder kanalen, dat kan worden verkregen met de werkwijze volgens 10 conclusie 5, waarbij de actieve laag in de kanalen is aangebracht en het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag in de kanalen geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft.

9. Spiraalgewikkeld filtratielement, dat een of 15 meer om een centrale as gewonden vlakke membranen volgens conclusie 7 met de kanalen in de richting van de as van de wikkeling bevat.

10. Gebruik van een membraan volgens een van de conclusies 6-8 of een element volgens conclusie 9 voor het filteren van gesuspendeerde vaste stoffen of deeltjes, of het scheiden van opgeloste stoffen en vloeistoffen, van vloeistoffen en vloeistoffen, en van vloeistoffen en gassen, en van gassen en gassen.

-o-o-o-

## U I T T R E K S E L

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van meerkanaalsmembranen door het extruderen van een polymeeroplossing door een extrusiekop waarin meerdere naalden zijn aangebracht waardoor tijdens de extrusie een gas of vloeistof met een coagulatiemiddel wordt geïnjecteerd, waarbij de buitenzijde van het geëxtrudeerde materiaal eerst met een mild coagulatiemiddel en vervolgens met een sterk coagulatiemiddel in contact wordt gebracht. Met de werkwijze van de uitvinding wordt een membraan met evenwijdige zich in de extrusierichting uitstrekende kanalen verkregen, waarbij in de kanalen een actieve laag aanwezig is terwijl het buitenoppervlak ten opzichte van de actieve laag geen of vrijwel geen weerstand tegen vloeistofstromen heeft. Met de werkwijze is het mogelijk vormen zoals verdiepte gedeelten in de membraanomtrek aan te brengen. De uitvinding heeft verder betrekking op het gebruik van deze membranen bij filtratie en scheidingstechnieken.

*NOT Entered*

- 5 -

the outer surface of the membrane and subsequently the membrane is brought into contact with a strong coagulation agent.

By using the method according to the invention it is possible to control the pore size on the outer surface of the membrane and those in the channels independent from each other. As a result a membrane can be obtained having a separating layer in the channels in which the outer surface with respect to the active layer has no or hardly any resistance against liquid flows in for instance micro- or ultra-filtration.

10

In the method according to the invention coagulation takes place from two sides, which results in the coagulation distances being reduced up to a factor two.

15

The distance above the coagulation tank where the partly liquid membrane has to hang from itself becomes much smaller because the largest part of the coagulation takes place in the coagulation/rinse bath. In the coagulation bath the difference in specific weight between the membrane and the bath is very small in case of usual polymers and solvents. The coagulation path (residence time) in such a bath can be chosen to be as long as necessary.

20

As a result also thin viscous solutions can be spun. It appeared that by using the methods of the present invention multiple channel membranes can be formed from the low viscous polymer solutions according to WO 99/02248, which according to said reference are only suitable for the

25

manufacturing of flat membranes on carriers and not for the manufacturing of capillary membranes. In a membrane obtained with such a thin solution only low molecular substances are present that can easily be removed.

30

With the method of the invention it is possible to make shapes, such as recessed portions parallel to the channels having a larger cross-section in the outer circumference of the membrane.

*Not Entered***New claims 6-8**

6. Multiple channel membrane obtainable by the method according to any one of the claims 1-5, wherein an active layer is arranged in the channels and the outer surface with respect to the active layer in the channels has no or hardly any resistance against liquid flows.
7. Multiple channel membrane according to claim 6 in the form of a flat membrane having recessed portions without channels extending parallel to the channels.
8. Multiple channel membrane according to claim 6 in the form of a cylindrical membrane having four or more channels.